

明 細 書

イオン解離性機能分子及びその製造方法、イオン伝導体、並
 5 びに電気化学装置

技術分野

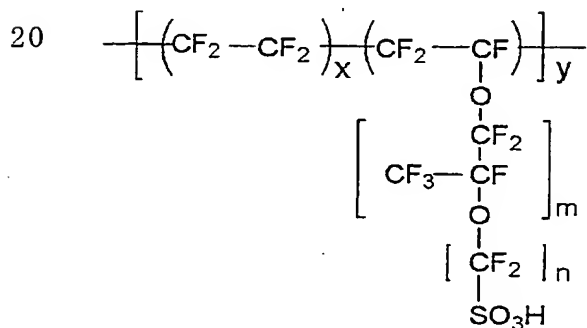
本発明は、燃料電池のプロトン伝導体等の材料として好適な
 イオン解離性機能分子及びその製造方法、イオン伝導体、並び
 10 に電気化学装置に関するものである。

背景技術

固体高分子電解質型燃料電池等に最も広く使用されている
 プロトン伝導体の1つはN a f i o n（パーフルオロスルホン
 15 酸樹脂、D o P o n t 社製）であり、これは、その構造が下記
 の化学式11で表される、パーフルオロ化されたスルホン酸系
 高分子樹脂である。

化学式11：

（化学図1）



25

Nafion

N a f i o n の分子構造は、本質的に特性が異なる2つのサ

ブ構造体、即ち、（１）疎水性の分子骨格をなす、パーフルオ
ロ化された１本鎖の主鎖と、（２）親水性のスルホン酸基を含
み、プロトン供与サイトとして機能する、パーフルオロ化され
た側鎖とからなる。この構造は、不飽和結合を含まず、パーフ
ルオロ化された構造であるため、熱的にも化学的にも安定であ
るが、乾燥雰囲気下や高温下では、樹脂内部に吸蔵した、プロ
トン伝導性発現に必要な水を失い、プロトン伝導度が低下しや
すい。

一方、本出願人は、既に後述のWO 01/06519（第
6-13頁、図1、2及び8-10）において、フラーレン等
のカーボンクラスターに硫酸水素エステル基（ $-\text{OSO}_3\text{H}$ ）又
はスルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）のようなプロトン解離性の基を導
入したカーボンクラスター誘導体を主成分とする材料が、固体
構造内でプロトンを伝導できることを示し、また、特願200
2-28642において、プロトン伝導性を有するフラーレン
誘導体として、図3に示すA～Dの化合物を例示した。

プロトン解離性の基は、図3Aや図3Bのようにフラーレン核
に直接結合させることも、或いは図3Cや図3Dのように種々
のスペーサー基を介して間接的にフラーレン核に結合させる
こともできる。これらの化合物は、固体構造内に含まれる水の
量を最適化することにより、 $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ を超えるプロトン
伝導率を発現する。

なお、上記の「プロトン解離性の基」とは、その基から水素
原子がプロトン（ H^+ ）として電離し、離脱し得る官能基を意
味する。この定義は、本発明においても同様とする。

また、本発明において、金属イオン等をイオンとして離脱し

得る官能基を、「イオン解離性の基」と呼ぶことにする。また、「官能基」には、結合手が1つのみの原子団のみならず、結合手を2つ以上有する原子団をも含む。「官能基」は分子端に結合していてもよく、また、分子鎖中に存在していてもよい。

5 しかしながら、図3A～Dのフラーレン系材料は、幾つかの欠点を抱えている。その1つは、熱的及び／又は化学的分解に対する耐性が十分でないことである。図3Aの材料は、水による加水分解を受けやすく、加水分解を受けないように改良された図3B～Dの材料も、耐熱性が十分ではない。1つの例として、図3Cのブチル連結型フラーレロスルホン酸は、温度を上げていくと早くも100℃付近から分解し始める。

燃料電池等の電気化学装置に用いられる材料にとって、その電気化学装置で求められる条件の下で熱的にも化学的にも安定であることは、必須の要件である。

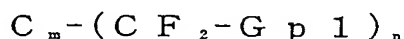
15 本発明の目的は、上記のような実情に鑑み、電気化学装置で求められる条件の下で熱的にも化学的にも安定であり、燃料電池のプロトン伝導体等の材料として好適なイオン解離性機能分子及びその製造方法、また、高いイオン伝導性を有し、電気化学装置で求められる条件の下で熱的にも化学的にも安定な
20 イオン伝導体、並びにそのイオン伝導体を用いた電気化学装置を提供することにある。

発明の開示

即ち、本発明は、下記の化学式1で表される、イオン解離性
25 機能分子に係り、また、そのイオン解離性機能分子を含む第1のイオン伝導体にも係り、更に、 C_m （ m は球状炭素分子を形

成し得る自然数。)と $I-CF_2-SO_2F$ とを反応させて $C_m-(CF_2-SO_2F)_n$ (n は自然数。)を合成する工程を有する、前記イオン解離性機能分子の第1の製造方法に係るものでもある。

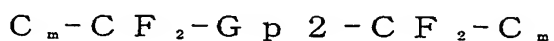
5 化学式 1 :



(m は球状炭素分子を形成し得る自然数 : n は自然数 : G_{p1} はイオン解離性の基。)

また、下記の化学式 4 で表される連結構造部を有する、イオン解離性機能分子に係り、また、 C_m と $I-CF_2-SO_2F$ とを反応させて $C_m-(CF_2-SO_2F)_n$ (n は自然数。)を合成する工程と、前記 $C_m-(CF_2-SO_2F)_n$ に下記の化学式 5 で表される化合物を反応させる工程とを有する、前記イオン解離性機能分子の第2の製造方法に係るものでもある。

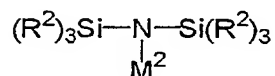
15 化学式 4 :



(m は球状炭素分子を形成し得る自然数 : G_{p2} はイオン解離性の基。)

化学式 5 :

20 (化学図 2)



(M^2 はアルカリ金属原子又は $-Si(R^2)_3$ 、 R^2 はアルキル基。)

また、本発明は、イオン解離性の基 (G_{p1}) と結合しているジフルオロメチレン基が、フラーレン分子に結合してなるフラーレン誘導体からなる第2のイオン伝導体に係わり、また、

第 1 の電極と第 2 の電極との間に前記イオン伝導体が挟持され、このイオン伝導体が前記第 1 の電極から前記第 2 の電極へイオンを伝導するように構成された電気化学装置に係わる。

5 図面の簡単な説明

図 1 A, B は、本発明の好ましい実施の形態に基づく、プロトン解離性機能分子の模式的構造を示す説明図である。

図 2 は、同、燃料電池の構成を示す概略断面図である。

図 3 A, B, C, D は、特願 2002-28642 において
10 示されているプロトン伝導性を有するフラーレン誘導体の例である。

発明を実施するための最良の形態

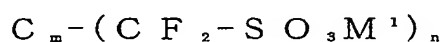
本発明のイオン解離性機能分子において、前記球状炭素分子
15 C₆₀ はフラーレン分子であるのがよい。また、前記イオン解離性の基は、硫酸水素エステル基 $-\text{OSO}_2\text{OH}$ 、スルホン酸基 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 、リン酸二水素エステル基 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、リン酸一水素エステル基 $-\text{OPO}(\text{OH})-$ 、ホスホノ基 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、カルボキシル基 $-\text{COOH}$ 、スルホンアミド基 $-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ 、スルホンイミド基 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 、メタ
20 ンジスルホニル基 $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$ 、カルボキサミド基 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 、及びカルボキシミド基 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ からなる群の中から選ばれたプロトン解離性の基であるのがよい。これらの官能基に含まれる水素は、プロトンとして放
25 出されやすく、これらの官能基は優れたプロトン解離性の官能基である。

前記官能基は、上記の状態ではプロトン解離性の基であるが、水素イオンが別の陽イオンで置換されている状態では、その陽イオンのイオン解離性の基として機能する。その陽イオンとしては、アルカリ金属原子等の陽イオンがよく、具体的には、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、及びセシウムイオンを挙げることができる。

本発明のイオン解離性機能分子の第1の製造方法において、 C_nF_m 及び/又は CS_2 を溶媒として前記 $C_m-(CF_2-SO_2F)_n$ を合成する工程を行うのがよい。 C_nF_m は前記 $C_m-(CF_2-SO_2F)_n$ のよい溶媒として機能し、 CS_2 は前記フラーレン分子等の前記球状炭素分子 C_m のよい溶媒として機能する。

また、前記 $C_m-(CF_2-SO_2F)_n$ を塩基性下で加水分解して、下記の化学式2で表されるイオン解離性機能分子を製造するのがよい。

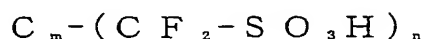
化学式2：



(m は球状炭素分子を形成し得る自然数： n は自然数： M^1 はアルカリ金属原子。)

また、前記化学式2で表されるイオン解離性機能分子の前記アルカリ金属原子 M^1 の陽イオンを水素イオンで置換して、下記の化学式3で表されるプロトン解離性機能分子を製造するのがよい。

化学式3：



(m は球状炭素分子を形成し得る自然数： n は自然数。)

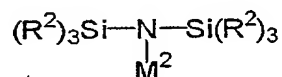
本発明のイオン解離性機能分子の第2の製造方法において、

C₆F₆及び／又はCS₂を溶媒として前記C_m-(CF₂-SO₂F)_nを合成する工程を行うのがよい。上述したように、C₆F₆は前記C_m-(CF₂-SO₂F)_nの良い溶媒として機能し、CS₂は前記フラーレン分子等の前記球状炭素分子C_mの良い溶媒として機能する。

また、前記C_m-(CF₂-SO₂F)_nに下記の化学式5で表される化合物を反応させ、下記の化学式6で表される連結構造部を有するイオン解離性機能分子を製造するのがよい。

化学式5：

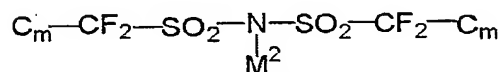
10- (化学図3)



(M²は、水素又はアルカリ金属原子或いは-Si(R²)₃、R²はアルキル基。)

15 化学式6：

(化学図4)

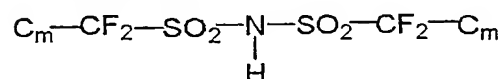


(mは球状炭素分子を形成し得る自然数：M²はアルカリ金属原子。)

20 そして、前記化学式6で表される連結構造部を有するイオン解離性機能分子の前記アルカリ金属原子M²の陽イオンを水素イオンで置換して、下記の化学式7で表されるプロトン解離性機能分子を製造するのがよい。

化学式7：

25 (化学図5)



(m は球状炭素分子を形成し得る自然数。)

本発明の第2のイオン伝導体において、前記フラーレン分子が C_f ($f = 36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等) であるのがよく、 C_{60} 又は C_{70} であるのがより好ましい。 C_{60} 又は C_{70} は、現在最も入手しやすいフラーレン分子である。現在用いられているフラーレンの製造方法では、 C_{60} 及び C_{70} の生成比率が圧倒的に高く、製造コスト的にも C_{60} 及び C_{70} を用いるメリットが大きい。更に、できるだけ形がそろったフラーレン分子を用いることで細密にパッキングでき、フラーレンの表面に結合するイオン解離性の基の密度を高めることができる。

また、前記イオン解離性の基 (G_{p3}) の少なくとも1つが、硫酸水素エステル基 $-OSO_2OH$ 、スルホン酸基 $-SO_2OH$ 、リン酸二水素エステル基 $-OPO(OH)_2$ 、リン酸一水素エステル基 $-OPO(OH)-$ 、ホスホノ基 $-PO(OH)_2$ 、カルボキシル基 $-COOH$ 、スルホンアミド基 $-SO_2-NH_2$ 、スルホンイミド基 $-SO_2-NH-SO_2-$ 、メタンジスルホニル基 $-SO_2-CH_2-SO_2-$ 、カルボキサミド基 $-CO-NH_2$ 、及びカルボキシミド基 $-CO-NH-CO-$ からなる群の中から選ばれたプロトン解離性の基であるのがよい。これらの官能基に含まれる水素は、プロトンとして放出されやすく、これらの官能基は優れたプロトン解離性の官能基である。

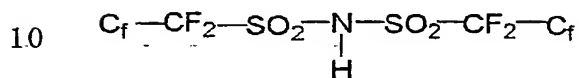
前記官能基は、上記の状態ではプロトン解離性の官能基であるが、水素イオンが別の陽イオンで置換されている状態では、その陽イオンのイオン解離性の基として機能する。その陽イオンとしては、アルカリ金属原子等の陽イオンがよく、具体的に

は、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、及びセシウムイオンを挙げることができる。

また、前記フラーレン分子が連結基によって連結され、重合体化されているのもよい。この際、前記連結基がスルホンイミド基を含み、下記の化学式 6 で表される連結構造部を有するの
5 がよい。

化学式 8 :

(化学図 6)



(C_fは、前記フラーレン分子。)

前記イオン解離性の基 (G p 3) が、スルホンイミド基-SO₂-NH-SO₂-のように、2本の結合手によって2個の炭素
15 原子と結合できる2価の基である場合には、前記イオン解離性の基 (G p 3) を介してフラーレン同士が結びつけられることになる。このようにして重合体化したフラーレン誘導体では、イオン伝導性を高めるために1個のフラーレンに導入する前記イオン解離性の基 (G p 3) の個数を増加させても、水への
20 溶解性を低く抑えることができ、高いイオン伝導性と高い耐水性を実現することができる。

この際、前記重合体が、イオン伝導性を高めるために、前記連結基以外に硫酸水素エステル基-O-SO₂-OH、スルホン酸基-SO₂-OH、リン酸二水素エステル基-O-PO(OH)₂、リン酸一水素エステル基-O-PO(OH)-、ホスホノ基-PO(OH)₂、カルボキシル基-COOH、スルホンアミド基-S

25

5 O_2-NH_2 、スルホンイミド基 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 、メ
タ
ンジスルホニル基 $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$ 、カルボキサミド
基 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 、及びカルボキシミド基 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}$
ーからなる群の中から選ばれたプロトン解離性の基を有して
いるのがよい。これらの官能基に含まれる水素は、プロトンと
して放出されやすく、これらの官能基は優れたプロトン解離性
の基である。

前記官能基は、上記の状態ではプロトン解離性の基であるが、
水素イオンが別の陽イオンで置換されている状態では、その陽
10 イオンのイオン解離性の基として機能する。その陽イオンとし
ては、アルカリ金属原子等の陽イオンがよく、具体的には、リ
チウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウ
ムイオン、及びセシウムイオンを挙げることができる。

前記イオン伝導体と高分子バインダーとが混合又は複合体
15 化されて成膜されているのもよく、前記バインダーは、電子伝
導性が低い材料、具体的には、ポリフッ化ビニリデン、ポリフ
ッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロペン等との共重合体、ポ
リフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネー
ト、又はポリフェニレンオキシドであるのがよい。また、溶媒
20 可溶な耐熱性樹脂であるポリベンズイミダゾールやポリアミ
ドイミドを成膜材料とするのもよい。

本発明の電気化学装置において、前記イオン伝導体が $20\ \mu\text{m}$
 $\sim 30\ \mu\text{m}$ の厚さを有するフィルム状であるのがよい。

また、前記イオン伝導体がプロトン伝導体であり、燃料電池
25 として構成されているのがよい。この際、前記イオン伝導体が、
自己加湿性 (self-humidifying) であり得る厚さを有するフィ

ルム状に形成されているのがよい。また、水素又はメタノールを燃料とする燃料電池として構成されているのがよい。

なお、本発明の第 1 および第 2 のイオン伝導体の製造方法において、 $-SO_2F$ の代わりに $-SO_2Cl$ 、 $-SO_2Br$ または $-SO_2I$ を用いてもよい。

以下、本発明の好ましい実施の形態に基づく電気化学装置として、燃料電池の 1 例について、図 1 A、B と 2 を参照しながら説明する。

図 1 A、B は、本発明に基づくプロトン解離性機能分子の例として、それぞれ、後述の実施例 1 及び 2 においてその製造方法を説明する、図 1 A フラーレン単量体、及び図 1 B フラーレン重合体からなるプロトン解離性機能分子の模式的構造を示す説明図である。

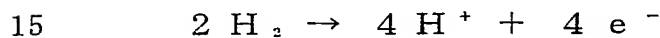
図 1 A に示すプロトン解離性機能分子では、フラーレン C_{60} にプロトン解離性の基であるスルホン酸基 $-SO_3H$ が 10 個程度、ジフルオロメチレン基 $-CF_2-$ を介して結合している。図 1 B に示すプロトン解離性機能分子では、フラーレン C_{60} 同士が連結基 $-CF_2-SO_2-NH-SO_2-CF_2-$ によって 3 次元的に連結されており、プロトン解離性の基として、スルホン酸基 $-SO_3H$ の他にスルホンイミド基 $-SO_2-NH-SO_2-$ やスルホンアミド基 $-SO_2-NH_2$ が含まれる。

図 2 は、燃料電池の構成を示す概略断面図である。図 2 に示す装置において、本発明に基づくイオン伝導体であるプロトン伝導体 2 は、薄膜状に成膜され、その両面に燃料電極 3 と酸素電極 1 とが、図示省略した電極触媒等と共に接合されて、膜-電極接合体 (MEA) 4 を形成する。そして、膜-電極接合体

(MEA) 4 は、セル上半部 7 とセル下半部 8 との間に挟持されて、燃料電池に組み込まれる。

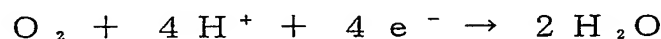
セル上半部 7 及びセル下半部 8 には、それぞれガス供給管 9 及び 10 が設けられており、例えば、ガス供給管 9 からは水素、またガス供給管 10 からは空気もしくは酸素が送気される。各ガスは図示省略した通気孔を有するガス供給部 5 及び 6 を通過して燃料電極 3 および酸素電極 1 に供給される。ガス供給部 5 は燃料電極 3 とセル上半部 7 を電氣的に接続し、ガス供給部 6 は酸素電極 1 とセル下半部 8 を電氣的に接続する。また、セル上半部 7 には水素ガスの漏洩を防ぐために Oリング 11 が配置されている。

発電は、上記のガスを供給しながら、セル上半部 7 及びセル下半部 8 に接続されている外部回路 12 を閉じることで行うことができる。この時、燃料電極 3 の表面上では下記 (式 1)



(式 1) の反応により水素が酸化され、燃料電極 3 に電子を与える。生じた水素イオン H^+ はプロトン伝導体膜 2 を介して酸素電極 1 へ移動する。ここで、燃料電極 3 には、いわゆるダイレクトメタノール方式の場合、燃料としてメタノールを供給することも可能である。

酸素電極 1 へ移動した水素イオンは、酸素電極 1 に供給される酸素と下記 (式 2)



(式 2) のように反応し、水を生成する。このとき、酸素は、酸素電極 1 から電子を取り込み、還元される。

この際、プロトン伝導体膜 2 の厚さを十分薄く作製しておけ

ば、酸素電極 1 で発生した水でプロトン伝導体膜 2 を加湿し、
プロトン伝導体膜 2 に高いプロトン伝導性を発揮させること
ができる。このようにプロトン伝導体膜 2 が自己加湿性 (self-
humidifying) であるようにするには、その膜厚を $500\ \mu\text{m}$
5 以下とするのがよい。

(実施例)

次に、本発明の好ましい実施例を挙げて、本発明に基づくイ
オン解離性機能分子とその製造方法を具体的に説明し、そのイ
オン解離性機能分子からなるイオン伝導体の分解温度および
10 プロトン伝導度を測定した結果を説明する。

実施例 1 (フラーレン単量体からなるイオン解離性機能分子の
製造方法)

以下、フラーレン C_{60} にジフルオロヨードメタンスルホニル
フルオリド CF_3SO_2F を作用させた後、生成物を加水分解
15 して、プロトン解離性機能分子としてポリ (ジフルオロスルホ
メチル) フラーレン C_{60} を合成した例について説明する。

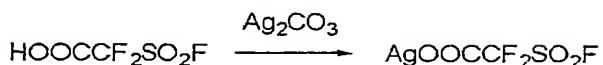
<ジフルオロヨードメタンスルホニルフルオリドの合成>

フラーレン C_{60} に作用させる反応物質であるジフルオロヨ
ードメタンスルホニルフルオリド $I-CF_3-SO_2F$ の合成は、
20 Chen Qing-Yuu, ACTA. CHIMICA. SINICA., 48(1990), 596、又
は N. D. Volkov et al., Synthesis, 1979, 972 と同様の方法で
実施した。

Chen Qing-Yuu と同様の方法：

まず、下記の反応によってジフルオロ (フルオロスルホニル)
25 酢酸から、ジフルオロ (フルオロスルホニル) 酢酸銀を合成した。

(化学図 7)



室温で、ジエチルエーテルに炭酸銀 5.0 g (18.2 mmol) を分散させ、攪拌しながらジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸 6.5 g (36.3 mmol) をゆっくり滴下した。滴下後、室温で約 1 日攪拌を続け反応させた。反応終了後、反応液をろ過して未反応の炭酸銀を除去し、続いてエーテルを蒸発させて除去すると、白い固体が得られた。

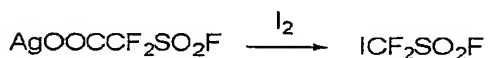
この固体をジエチルエーテルとヘキサンとの混合溶媒から再結晶することにより、純粋なジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸銀の白い針状結晶を得た。収量は 9.6 g (収率 93%) であった。同定には IR (赤外分光) 法を用いた。

FT-IR (フーリエ変換赤外分光法) (KBr 法)

ν [cm⁻¹] : 1707, 1690, 1423, 1380, 1232, 1173, 1141, 1021, 809, 758, 610

次に、下記の反応によってジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸銀にヨウ素を作用させ、ジフルオロヨードメタンスルホニルフルオリドを合成した。

(化学図 8)



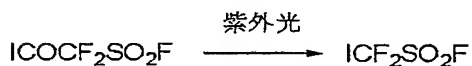
反応容器中の反応液を直接蒸留できるように冷却管を設置した反応装置を組み立てた。この反応容器にジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸銀 7.2 g (26.2 mmol) とヨウ素 10 g (78.6 mmol) を仕込み、100℃に加熱する

と、蒸留装置の冷却管を経由して目的のジフルオロヨードメタン
 スルホニルフルオリドが留出したので、これを回収した。収
 量は 3.3 g で、収率は 48 % であった。同定には、IR 法と、
 ^{13}C -NMR (核磁気共鳴) 法および ^{19}F -NMR 法とを用い
 た。

N. D. Volkov et al と同様の方法：

下記の反応によってジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸
 銀にヨウ素を作用させ、ジフルオロヨードメタンスルホニルフ
 ルオリドを合成した。

(化学図 9)



石英製のなす型フラスコにジフルオロ(フルオロスルホニ
 ル)アセチルヨージド 14.3 g (50 mmol) を仕込み、
 室温で 5 時間水銀ランプからの光を照射した。反応液を蒸留し
 て、目的のジフルオロヨードメタンスルホニルフルオリドを精
 製して回収した。収量は 8.2 g で、収率は 63 % であった。
 同定には、IR 法と、 ^{13}C -NMR 法および ^{19}F -NMR 法と
 を用いた。

FT-IR (KBr 法) ν [cm^{-1}] : 1460, 1240, 1160, 1120, 930, 890, 810]

^{13}C -NMR (CDCl_3) [ppm] : 115

^{19}F -NMR (CDCl_3 、 C_6F_6 基準) [ppm] : 113, 192

<ポリ(ジフルオロスルホメチル)フラーレンの合成>

フラーレン C_{60} に、上述の工程で合成したジフルオロヨード
 メタンスルホニルフルオリド $\text{CF}_2\text{ISO}_2\text{F}$ を作用させ、その

反応生成物を加水分解することにより、ポリ（ジフルオロスルホメチル）フラーレンを下記の３つの工程によって合成した。

第１工程：

第１工程では、下記の反応によってフラーレン C_{60} にスルホ
5 ニルフルオリド基を導入し、一般式： $C_{60}-(CF_2-SO_2F)_n$
（但し、 n は約 10。）で表される第１反応生成物（これは、
導入された官能基の数 n や導入位置が異なる複数の生成物か
らなる。以下、同様。）を得た。

（化学図 10）



まず、フラーレン C_{60} 0.1 g をはかり取った。他方、フラー
レンの物質量の 24 倍の物質量（フラーレン 1 当量に対して
15 24 当量）の $I-CF_2-SO_2F$ （イオン伝導性官能基前駆体分子）
0.43 g を、 C_6F_6 と CS_2 とを 1 : 1 の体積比で混合
した混合溶媒 20 ml に溶解させた。そして、はかり取ってお
いたフラーレンをこの溶液に溶解させた。

次に、その混合溶液を 200 °C に加熱し、94 時間反応させ
20 たところ、理論収量の 70 % 以上の反応生成物が得られた（収
量 0.22 g）。大気圧の下では C_6F_6 と CS_2 との混合溶媒
は約 50 °C で沸騰するので、上記の反応は、オートクレーブ中
のような加圧条件下で反応を行わせた。

上記のプロトン伝導性官能基前駆体分子は、I 側の端部で I
25 原子とラジカルに熱分解し、この結果生じたラジカル（プロト
ン伝導性官能基前駆体）が、I 原子との結合が切断されて生じ

たラジカル部位によってフラーレン分子に付加する。一方、プロトン伝導性官能基前駆体分子の SO_2F 側の端部は、後続の工程で加水分解され、スルホン酸基に変換される。

C_6F_6 のみを溶媒として上記の反応を行わせると、フラーレン分子は C_6F_6 に溶けにくいため、フラーレン分子が沈殿してしまい、未反応のまま残される割合が増加する。従って、反応溶媒には、フラーレン分子が溶解する CS_2 のような成分を添加したほうがよい。また、第1反応生成物は C_6F_6 に可溶であるので、 C_6F_6 を使用して未反応の C_6 と第1反応生成物とを分離することも可能である。

反応に用いる溶媒は、 C_6F_6 と CS_2 に限られず、フラーレンを溶解しやすいベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエンなどのベンゼン系溶媒や、ラジカルに対し活性が低く、一般的にラジカル反応に用いられる四塩化炭素、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒を用いることができる。

反応温度および反応時間も上記の例に限られるものではなく、環境によって適宜変更することができる。即ち、反応温度および反応時間を決定するに当たり、反応温度が高い場合には反応時間を短くし、反応温度が低い場合には反応時間を長くするのがよい。大抵の場合、高温側ではフラーレン1分子당たりに導入されるプロトン伝導性官能基前駆体の数を多くでき、ひいてはプロトン伝導体におけるプロトン伝導性官能基の密度を増加させ、より高いプロトン伝導性を発揮させることができる。

しかしながら、反応温度は、高すぎると、プロトン伝導性官

能基前駆体分子の分解が著しくなり、フラーレンと反応しない分解物が多量に生じるので、そのような温度より低い温度であることが必要である。つまり、反応温度は、フラーレンに導入されるプロトン伝導性官能基前駆体の数をできるだけ多くすると同時に、フラーレンとの反応以外の前駆体分子の副反応を最小限に抑えるように選ばれる。具体的には、本実施例の場合、
5 好ましい温度範囲は約 100 時間の反応時間で約 150 ～ 240 °C である。

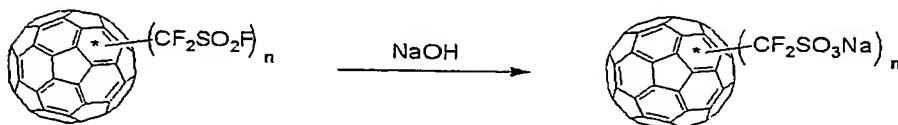
また、加熱の代わりに、或いは加熱に加えて、例えば、可視
10 光又は紫外光を照射して、光エネルギーによって活性化のエネルギーを与えるなど、熱とは異なる別の適当なエネルギー源によって活性化のためのエネルギーを賦与することもできる。

本実施例の未反応の C₆₀ は約 1 % ～ 10 % であった。なお、未反応 C₆₀ 及び溶媒に不溶のその他の望ましくない副生成物は、生じた時点で濾過によって取り除けばよい。
15

第 2 工程：

第 2 工程では、第 1 反応生成物を水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液や水酸化カリウム (KOH) 水溶液のようなアルカリ水溶液と反応させ、下記のようにスルホニルフルオリド基を加水分解して、一般式：C₆₀-(CF₂-SO₃Na)_n (但し、n は約 10。) で表される第 2 反応生成物を得た。
20

(化学図 11)



25

この工程で使用する反応溶液は、第 1 反応生成物を加水分解

するために、NaOH水溶液にC₆F₆とTHF（テトラヒドロフラン）を加えて構成するのがよい。

乾燥した第1反応生成物は、水やTHFには溶解しにくいため、第1反応生成物を溶解させて溶液状にするには、C₆F₆を
5 溶媒として反応溶液に添加するのが好ましい。このC₆F₆を添加する比率は、第1反応生成物が全量溶解して溶液が形成される限り、特に限定されるものではなく、C₆F₆の量は適宜変更できる。

また、ここでTHFを加える理由は、界面での活性を向上させ、反応を速やかに進行させるためである。即ち、THFを加えない場合には、NaOH水溶液相と、第1反応生成物を溶解させたC₆F₆溶媒相とは、完全に水と油の分離状態であり、攪拌しても反応が進行しにくい。それに対し、THFを少量添加すると、水溶液相とC₆F₆溶媒相とがなじみはじめ、一気に反
10 応が進行するようになる。但し、THFの添加量が多すぎると、水溶液相とC₆F₆溶媒相とが相分離しなくなり、反応後に第2反応生成物を回収する工程で、C₆F₆をエバポレータを用いて蒸発除去する必要がある。従って、適量のTHFを添加することが必要である。

20 例えば、C₆F₆ 5 ml にTHF 50 ml を加えた混合有機溶媒に、第一反応性生物を0.2 g 溶解させ、1 M NaOH水溶液 10 ml を加えて攪拌して反応させると、加水分解に伴って分解生成物が有機溶媒相からNaOH水溶液相に移動した。

反応後、水とTHFとを1:1の体積比で混合した混合溶媒
25 を溶出液として用い、シリカゲルカラムクロマトグラフィによって、上記の水溶液相から過剰のNaOHを分離して、精製さ

れた第2反応生成物を得ることができた。

1 mol のスルホニルフルオリド基-SO₂Fを加水分解するのに1 mol のNaOHが必要であるから、フラーレン1分子あたりに導入されたプロトン伝導性官能基前駆体の数を1
5 0とすると、フラーレン分子に導入されたスルホニルフルオリド基を全量分解するのに必要なNaOHの物質量の最少量は、フラーレンの物質量の10倍（つまり、フラーレン1当量に対して最少で10当量）である。通常は、この最少量より過剰のNaOHの存在下で加水分解を行い、スルホニルフルオリド基
10 が全量分解できるようにする。

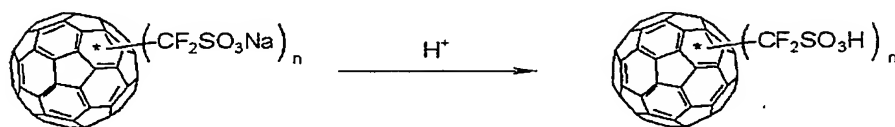
加水分解反応後の上記NaOH水溶液相には、目的の第2反応生成物以外に副生成物と過剰のNaOHが含まれている。この水溶液から第2反応生成物を前述のシリカゲルカラムクロマトグラフィによって回収するにあたって、NaOHを除去す
15 る効果を向上させるために、溶出液として上記の水とTHFとの混合溶媒を用いるのがよい。溶出液として水を単独で用いると、溶出液の極性が強いため、シリカゲルにいったん吸着されたNaOHが徐々に抜け出してしまい、溶出液にNaOHが混入する。一方、THFを添加して溶出液の極性を低下させると、
20 シリカゲルに吸着されたNaOHは吸着されたままとなり、溶出液に混入することはない。

このようにして、極めて水溶性の高い第2反応生成物のみを含む中性の溶液を得ることができる。この時点で、この溶出液から溶媒（THFと水）を取り除くことが好ましい。溶媒を取
25 り除く方法としては、溶出液から溶媒をエバポレータにて減圧除去するのがよい。

第 3 工程：

第 3 工程では、下記のように第 2 反応生成物に含まれるアルカリ金属イオン（下記の式では Na^+ ）をプロトンで置換して、一般式： $\text{C}_{60}-(\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H})_n$ （但し、 n は約 10。）で表される第 3 反応生成物、即ち、所望のプロトン解離性機能分子を得た。

(化学図 1 2)



10

上記のように第 2 反応生成物から溶媒（水と T.H.F）を取り除いた後、第 2 反応生成物を水に溶解させて溶液を作り、次にこの溶液をプロトンで置換された陽イオン交換樹脂カラムに注入すると、カラム中で第 2 反応生成物のナトリウムイオン Na^+ がプロトンによって置換され、流出液中に上記プロトン解離性機能分子を得ることができる。

15

なお、プロトン化は、陽イオン交換樹脂を用いる他に、 HCl 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、若しくは HNO_3 のような無機系の強酸を用いることによって行うことができ、或いはその他の任意の好適な方法を用いてもよい。

20

実施例 2（フラーレン重合体からなるイオン解離性機能分子の製造方法）

25

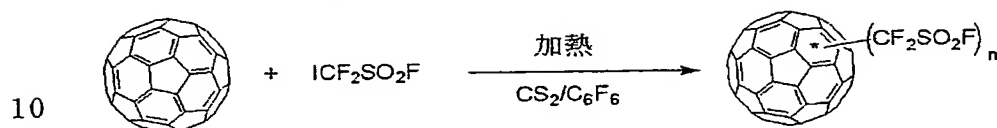
以下、フラーレン C_{60} に実施例 1 と同様にジフルオロヨードメタンスルホンフルオリドを作用させ、その反応生成物をスルホンイミド化によって重合体化し、その後加水分解することにより、下記の 4 つの工程によって溶媒不溶性のフラーレン重

合体からなるプロトン解離性機能分子を合成した例について説明する。

第 1 工程：

第 1 工程では、実施例 1 と同様にして、下記の反応によって
5 フラーレン C_{60} にスルホニルフルオリド基を導入し、一般式 $C_{60}-(CF_2-SO_2F)_n$ (但し、 n は約 10。) で表される第 1 反応生成物を得た。

(化学図 1 3)



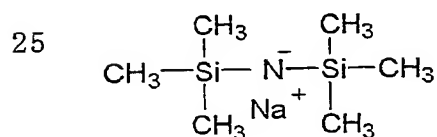
実施例 1 と重複するので詳細は省略するが、実施例 1 と異なる点は、第 1 反応生成物に導入されたスルホニルフルオリド基の一部が第 2 工程のスルホンイミド化によってフラーレン同士を連結するのに用いられることである。スルホンイミド化されなかつたスルホニルフルオリド基は、実施例 1 と同様にして
15 後続の工程で加水分解され、スルホン酸基に変換される。

第 2 工程：

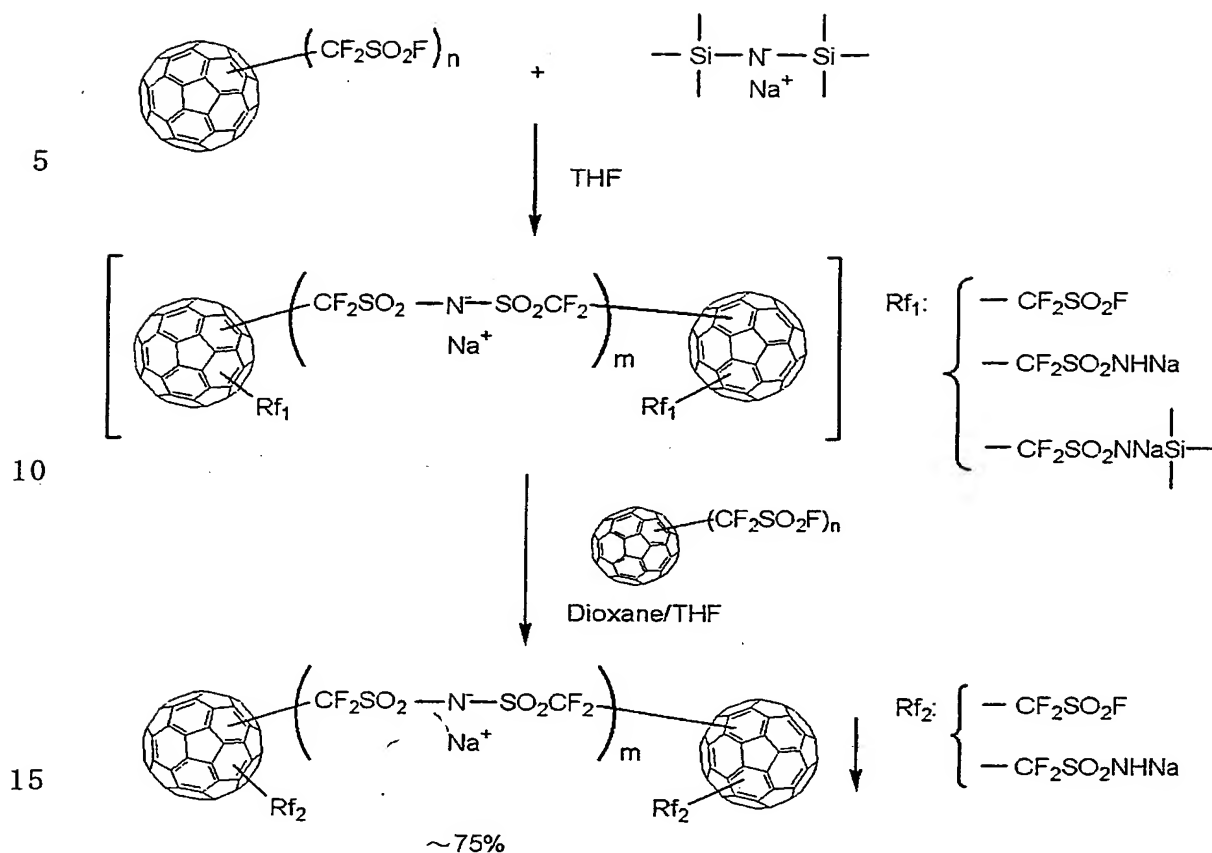
第 2 工程では、第 1 反応生成物中のスルホニルフルオリド基
20 に下記の化学式 9 で表される化合物を作用させ、下記のようにスルホンイミド化によってフラーレン同士を連結して、重合体化した。

化学式 9：

(化学図 1 4)



(化学図 15)



反応は、まず、濃度 1 M のナトリウムビス (トリメチルシリル) アミドの THF 溶液 0.5 ml を、窒素ガス雰囲気中で氷冷しながら固体状の第 1 反応生成物 $\text{C}_{60}-(\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})_n$ 0.2 g に滴下して加えた。その後、室温で 5 時間攪拌し、 $\text{C}_{60}-(\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})_n$ を十分に溶解させた。暗褐色の沈殿物が生成した後、溶媒を除去して 60 °C で 3 時間真空中で乾燥させた。

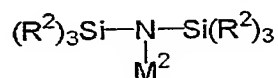
こうして生成した固体にジオキサン 8 ml を加えて溶解させた後、THF 2 ml に溶解させた第 1 反応生成物 $\text{C}_{60}-(\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})_n$ 0.1 g を滴下漏斗から加えた。次に、80 °C

で 18 時間還流させながら反応させた後、溶媒を取り除き、得られた固体を THF と水で洗浄して、第 2 反応生成物約 0.2 g を得た。

ここで用いるイミド化試薬としては、上記のナトリウムビス
5 (トリメチルシリル)アミド以外に、下記の化学式 5 で表される化合物を用いることができる。溶媒は THF やジオキサン以外にトルエンやヘキサン等の非水系有機溶媒も使用可能である。反応時間は 1 ~ 30 時間程度で、反応進行とともに沈殿が
10 付近まで加熱するのが望ましい。

化学式 5 :

(化学図 16)

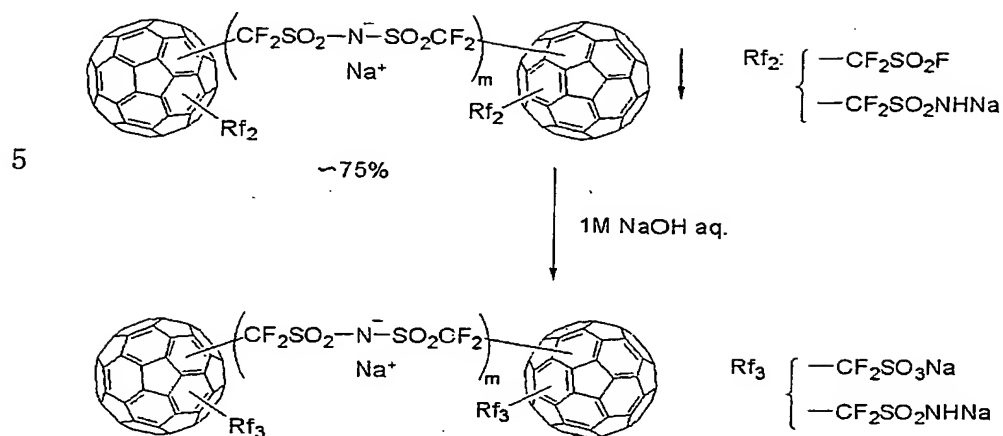


15 (M²は、H、又は Li、Na、K 等のアルカリ金属原子、又は -Si(R²)₃ : R²はアルキル基。)

第 3 工程 :

第 3 工程では、第 2 工程の重合体化に用いられなかった残余のスルホニルフルオリド基及びトリメチルシリル基を、アルカ
20 リ性水溶液を用いて下記のように加水分解した。

(化学図 17)



10

第2反応生成物は、NaOH水溶液、又はKOH水溶液のようなアルカリ水溶液と反応させて加水分解する。例えば、0.2gの第2反応生成物を50mlの1M NaOH水溶液に分散させて、室温で16時間攪拌した。濾過したのち、純水で洗

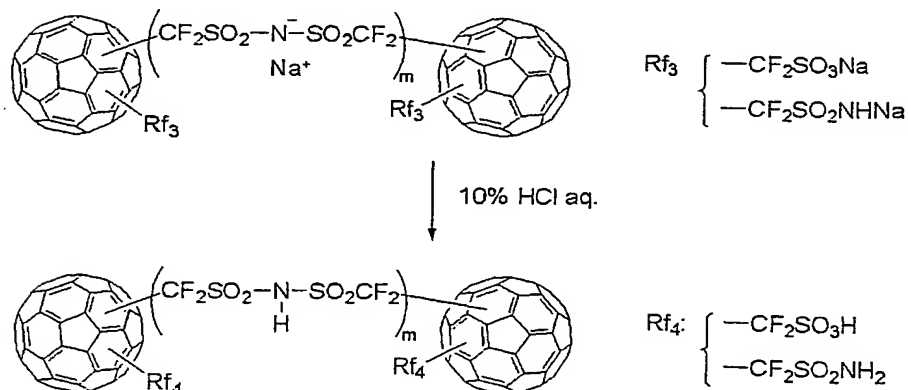
15 浄して、固体の第3反応生成物を回収した。

第4工程：

第4工程では、下記のように第3反応生成物に含まれるアルカリ金属イオン(下記の式ではNa⁺)をプロトンで置換して、所望のプロトン解離性機能分子を得た。

20

(化学図 18)



25

陽イオンのプロトンによる置換は、 HCl 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、若しくは HNO_3 のような無機系の強酸を用いることによって行うことができる。例えば本実施例においては、固体状の第3反応生成物を10%の塩酸と共に60℃で12時間加熱した。反応液を濾過した後、引き続いて10%の HCl 水溶液及び純水で洗浄すると、所望の、溶媒に不溶なプロトン解離性機能高分子が得られた。

本実施例において、第1工程でフラーレンに導入されたスルホニルフルオリド基 $-\text{SO}_2\text{F}$ うち、スルホンイミド化によってフラーレン間の連結構造部であるスルホンイミド基を形成するものと、その後の加水分解によってスルホン酸基を形成するものの比率は、第2工程において、第1反応生成物とイミド化試薬、例えば、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミドとのモル比(当量比)を調節することにより、制御可能である。

例えば、本実施例では、 $\text{C}_{60}-(\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})_n$ 0.3 g に対して、濃度1 Mのナトリウムビス(トリメチルシリル)アミドのTHF溶液0.5 mlを作用させ、スルホニルフルオリド基のほとんどをスルホンイミド基に変換している。一方、 $\text{C}_{60}-(\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})_n$ 0.2 g に対し、同じ濃度のナトリウムビス(トリメチルシリル)アミドのTHF溶液を0.1 ml反応させると、プロトン解離性機能高分子としての収率を低下させることなく、フラーレン核に結合している $-\text{SO}_2\text{F}$ 基の半分程度をスルホンイミド化させずに残すことが可能であり、この未反応の $-\text{SO}_2\text{F}$ 基はその後スルホン酸基 $-\text{SO}_3\text{H}$ に変換される。

また、 $\text{C}_{60}-(\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})_n$ 0.2 g に対して、同じナトリウムビス(トリメチルシリル)アミドのTHF溶液0.01 ml

1 以下を反応させた場合には、十分な架橋構造が形成されず、
生じるプロトン解離性機能高分子は水溶性となるのに対し、そ
れ以上反応させた場合には、生じるプロトン解離性機能高分子
は水不溶性となる。このように、フラーレン核を連結するのに
5 十分なサイトがある場合、たとえフラーレンの単量体からなる
プロトン伝導体が水溶性であっても、フラーレン間の連結構造
部の割合を増加させることによって、フラーレンの重合体から
なるプロトン伝導体は水不溶性にすることができる。

実施例 3（加熱昇温時の発生ガスの分析による耐熱性の評価）

10 実施例 1 と 2 で合成したプロトン解離性機能分子からなる
試料、及び比較例として図 3 A ~ D に示したフラーレン誘導体
からなる試料について、加熱昇温時に発生するガスの分析によ
って、耐熱性を評価する実験を行った。

実験は、試料約 20 mg を開放容器に入れ、この容器ごと、
15 加熱制御可能な減圧容器に導入した。減圧容器には、発生する
ガスを検出し分析できる RGA (Residual Gas Analyzer) 装
置（分子量 1 ~ 300 が検出可能）が取り付けられている。

減圧容器内を 10^{-7} torr まで減圧した後、昇温速度 4°C
/ 分で 500°C まで昇温しながら、加熱時に発生するガスを検
20 出し分析した。スルホン酸基の分解に起因する S 含有の SO_2 。
または SO_3 ガスに着目し、それらが発生する温度を分解開始
温度、最大量のガスが発生する温度を分解ピーク温度とした。
の測定結果を表 1 に示す。

表 1 加熱時のガス分析測定による分解温度

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(表 1)

| サンプル | 分解開始温度 [°C] | 分解ピーク温度 [°C] |
|---------|-------------|--------------|
| 実施例 1 | 175 | 285 |
| 実施例 2 | 190 | 310 |
| 比較例 (A) | 110 | 200 |
| 比較例 (B) | 100 | 225 |
| 比較例 (C) | 110 | 205 |
| 比較例 (D) | 110 | 210 |

表 1 の結果から、実施例 1 と 2 では比較例に比べ著しく耐熱性が向上したことがわかるが、実用上、特に、比較例では分解開始温度が 100 ~ 110 °C であったのに対し、本実施例では 100 °C をはるかに超える分解開始温度 (175 °C または 190 °C) が実現されたことが重要である。なぜなら、現在、熱利用や触媒被毒の防止の観点から、固体高分子電解質型燃料電池を水の沸点である 100 °C に近い温度で運転することが望まれており、それに用いられるプロトン伝導体にも、そのような環境温度で工業的に有用な寿命を有することが求められているからである。本実施例はその条件をみたすものと考えられる。

実施例 4 (プロトン伝導度の評価)

実施例 1 と 2 で合成したプロトン解離性機能分子からなる試料、及び比較例として図 3 A ~ D に示したフラーレン誘導体からなる試料について、プロトン伝導体としてのプロトン伝導度を測定した。

実施例 1 と 2 で合成したプロトン解離性機能分子からなる試料を室温下で 12 時間真空乾燥後、得られた粉末を錠剤成型器で厚さ約 30 μ m のペレットに成型した。ペレット作製時に金電極に挟み込みこむことにより、加圧成型後は金電極にはさ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

まれた状態でペレットが得られ、電極とプロトン伝導体が一体化する。図3A～Dのフラーレン誘導体についても同様にして、金電極に挟持した試料を作製した。

作製した試料のプロトン伝導度を、インピーダンスアナライザを用いた測定データから算出した結果を表2に示す。表2中の乾燥状態の伝導度とは、そのペレット試料をロータリーポンプで排気した真空中での値である。乾燥状態での測定が終了した後、相対湿度70%の雰囲気中に一日置いた後、70%RHの伝導度を測定した。その後、試料を水中に3日間浸漬した後、水中3日浸漬後の伝導度を測定した。水への浸漬後の伝導度の測定では、電極間が短絡した状態になった場合、プロトン伝導体が溶解したものと判断した。

表2 インピーダンス測定によるプロトン伝導度

(表2)

| サンプル | 乾燥時の伝導度 [S cm^{-1}] | 70%RHの伝導度 [S cm^{-1}] | 水中3日後浸漬後の伝導度 [S cm^{-1}] |
|--------|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| 実施例1 | 1.5×10^{-3} | 3.4×10^{-2} | 溶解 |
| 実施例2 | 5.5×10^{-4} | 8.9×10^{-3} | 5.4×10^{-2} |
| 比較例(A) | 2.5×10^{-3} | 3.6×10^{-2} | 溶解 |
| 比較例(B) | $<10^{-6}$ | 4.0×10^{-3} | 溶解 |
| 比較例(C) | $<10^{-6}$ | 1.5×10^{-3} | 溶解 |
| 比較例(D) | $<10^{-6}$ | 1.0×10^{-3} | 溶解 |

表2の結果から、本実施例は、比較例と同程度、或いはそれ以上のプロトン伝導度を有することがわかる。特に、実施例1は、乾燥条件下でのプロトン伝導度が高いことから、燃料電池の加湿管理が容易になる点が重要であり、実施例2は、耐水性が著しく高いことからダイレクトメタノール燃料電池等への

応用が可能であることが重要である。

以上に述べてきたように、本発明の実施の形態及び実施例によれば、高度のプロトン伝導性を有し、電気化学装置で求められる条件の下で熱的にも化学的にも安定であるフラーレン系
5 プロトン伝導性材料を提供することができる。

これは最も広く使用されているプロトン伝導体である N a f i o n が有する安定性という長所を、球状フラーレン分子からなるプロトン伝導体に賦与した新規のフラーレン系プロトン伝導性材料である。

10 このようなフラーレン系プロトン伝導性材料は、原子量単位当たり極めて多くのプロトン伝導性基を有するので、高度のプロトン伝導性を達成し、短い分子鎖であるフッ化メチレン基を使って酸性基をフラーレンと結合することにより、比較的低い湿度感度を有するプロトン伝導体を得ることができる。また、
15 水溶性という課題は、プロトン伝導性解離基の前駆体であるスルホニルフルオリド基を用い、スルホンイミド架橋することにより解決できる。

また、プロトン交換膜として本発明のフラーレン系プロトン伝導性材料を使用することにより、乾燥時のスタートアップや
20 自己加湿可能な熱的及び化学的安定性も有する電気化学装置を実現できる。

以上、本発明を実施の形態及び実施例に基づいて説明したが、本発明はこれらの例に何ら限定されるものではなく、発明の主旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能であることは言うまでも
25 ない。

産業上の利用可能性

本発明は、イオン伝導体膜が対向電極間に挟持され、電気化学反応部を構成する、燃料電池やセンサーなどの電気化学デバイスに適用でき、とりわけ、従来の固体高分子電解質型燃料電池の運転温度を引き上げ、膜の水分管理のためのシステムを簡素化する等により、燃料電池等の性能やコストを改善し、また、従来のプロトン伝導膜では実現が難しいダイレクトメタノール燃料電池等を構成するのに、最適に用いられる。

本発明のイオン解離性機能分子では、前記イオン解離性の基 (G p 1) が、不飽和結合を有するフラーレン核等の球状炭素分子 C₆₀ に直結しておらず、ジフルオロメチレン基を介して間接的に球状炭素分子 C₆₀ に結合している。このジフルオロメチレン基は、飽和炭化水素の基本骨格であるメチレン基の水素原子をフッ素原子で置換して、化学的に不活性化し、耐熱性を強化した基である。以上の結果、前記イオン解離性機能分子は、不飽和結合の影響が前記イオン解離性の基 (G p 1) に及ぶことがなく、しかもジフルオロメチレン基が化学的に不活性で耐熱性が高いため、前記イオン解離性の基 (G p 1) を有する球状炭素分子 C₆₀ の誘導体の中で、熱的にも化学的にも最も安定な構造を有している。

本発明の第 1 のイオン伝導体は、前記イオン解離性機能分子からなるため、熱的にも化学的にも安定である。また、前記ジフルオロメチレン基がスペーサー基としての最小限の大きさのみを有し、しかも、1 個の球状炭素分子 C₆₀ に対して多数の前記イオン解離性の基 (G p 1) を導入することができるので、前記第 1 のイオン伝導体における前記イオン解離性の基 (G p

1) の密度を高めることができ、比較的低い湿度条件下でも高いイオン伝導性を実現することができる。

しかも、前記イオン解離性の基 (G p 2) として、スルホンイミド基 $-SO_2-NH-SO_2-$ のように、2本の結合手によって
5 2個の炭素原子と結合できる2価以上の基が含まれる場合には、前記イオン解離性の基 (G p 2) を介して前記球状炭素分子 C_{60} 同士が結びつけられ、前記イオン解離性機能分子は重合体となる。重合体化したイオン解離性機能分子では、イオン伝導性を高めるために1個の球状炭素分子 C_{60} につき導入する前
10 記イオン解離性の基 (G p 1 又は G p 2) の個数を増加させても、水への溶解性を低く抑えることができる。このため、前記重合体化したイオン解離性機能分子からなるイオン伝導体は、高い耐水性を実現することができる。

また、本発明の第1及び第2のイオン解離性機能分子の製造
15 方法は、それぞれ、球状炭素分子 C_{60} の単量体及び重合体からなる前記イオン解離性機能分子の製造方法であって、いずれも、単純な付加反応と加水分解反応と置換反応とで構成されているので、容易に実行でき、収率も高い方法である。

また、本発明の第2のイオン伝導体は、前記イオン解離性の
20 基 (G p 3) が、前記ジフルオロメチレン基を介して間接的にフラーレン核に結合しているフラーレン誘導体からなるため、不飽和結合の影響が前記イオン解離性の基 (G p 3) に及ぶことがなく、しかもジフルオロメチレン基が化学的に不活性で耐熱性が高いため、熱的にも化学的にも安定である。また、前記
25 ジフルオロメチレン基が最小限の大きさのスペーサー基であるため、前記第2のイオン伝導体における前記イオン解離性の

基（G p 3）の密度を高めることができ、比較的低い湿度条件下でも高いイオン伝導性を実現することができる。

また、本発明の電気化学装置によれば、第1の電極と第2の電極との間に挟持された前記イオン伝導体が、前記第1の電極
5 から前記第2の電極へイオンを伝導するように構成されているので、より広い温度範囲の下で熱的にも化学的にも安定な動作を行わせることができ、比較的低い湿度条件下でも高いイオン伝導性を実現し、また、乾燥状態からの動作の立ち上がりを早くすることができる。

請 求 の 範 囲

1. 下記の化学式 1 で表される、イオン解離性機能分子。

化学式 1 :

5 $C_m - (CF_2 - Gp1)_n$

(m は球状炭素分子を形成し得る自然数 : n は自然数 : $Gp1$ はイオン解離性の基。)

2. 前記 C_m はフラーレン分子である、請求項 1 に記載したイオン解離性機能分子。

10 3. 前記イオン解離性の基は、硫酸水素エステル基 $-OSO_2OH$ 、スルホン酸基 $-SO_2OH$ 、リン酸二水素エステル基 $-OPO(OH)_2$ 、リン酸一水素エステル基 $-OPO(OH)-$ 、ホスホノ基 $-PO(OH)_2$ 、カルボキシル基 $-COOH$ 、スルホンアミド基 $-SO_2-NH_2$ 、スルホンイミド基 $-SO_2-NH-SO_2-$ 、メタンジスルホニル基 $-SO_2-CH_2-SO_2-$ 、カルボキサミド基 $-CO-NH_2$ 、及びカルボキシミド基 $-CO-NH-CO-$ からなる群の中から選ばれたプロトン解離性の基である、請求項 1 に記載したイオン解離性機能分子。

15 4. 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載したイオン解離性機能分子を含むイオン伝導体。

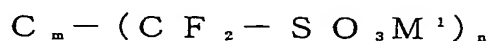
5. C_m (m は球状炭素分子を形成し得る自然数。) と $I-CF_2-SO_2F$ とを反応させて $C_m-(CF_2-SO_2F)_n$ (n は自然数。) を合成する工程を有する、イオン解離性機能分子の製造方法。

25 6. C_6F_6 及び / 又は CS_2 を溶媒として前記 $C_m-(CF_2-SO_2F)_n$ を合成する工程を行う、請求項 5 に記載したイオン

解離性機能分子の製造方法。

7. 前記 $C_m - (CF_2 - SO_2F)_n$ を塩基性下で加水分解して、下記の化学式 2 で表されるイオン解離性機能分子を製造する、請求項 5 に記載したイオン解離性機能分子の製造方法。

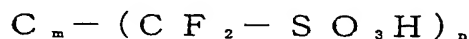
5 化学式 2 :



(m は球状炭素分子を形成し得る自然数 : n は自然数 : M^1 はアルカリ金属原子。)

8. 前記化学式 2 で表されるイオン解離性機能分子の前記アルカリ金属原子 M^1 の陽イオンを水素イオンで置換して、下記の化学式 3 で表されるプロトン解離性機能分子を製造する、請求項 5 に記載したイオン解離性機能分子の製造方法。

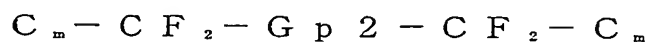
化学式 3 :



15 (m は球状炭素分子を形成し得る自然数 : n は自然数。)

9. 下記の化学式 4 で表される連結構造部を有する、イオン解離性機能分子。

化学式 4 :



20 (m は球状炭素分子を形成し得る自然数 : G_{p2} はイオン解離性の基。)

10. 前記 C_m はフラーレン分子である、請求項 9 に記載したイオン解離性機能分子。

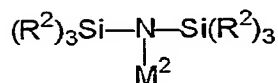
11. 前記イオン解離性の基はスルホンイミド基である、請求項 9 に記載したイオン解離性機能分子。

1 2. C_m (m は球状炭素分子を形成し得る自然数。)と $I-CF_2-SO_2F$ とを反応させて $C_m-(CF_2-SO_2F)_n$ (n は自然数。)を合成する工程と、

前記 $C_m-(CF_2-SO_2F)_n$ に下記の化学式 5 で表される化合物を反応させる工程
とを有する、イオン解離性機能分子の製造方法。

化学式 5 :

(化学図 1)

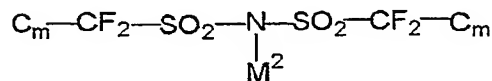


(M^2 はアルカリ金属原子又は $-Si(R^2)_3$ 、 R^2 はアルキル基。)

1 3. 下記の化学式 6 で表される連結構造部を有するイオン解離性機能分子を製造する、請求項 1 2 に記載したイオン解離性機能分子の製造方法。

化学式 6 :

(化学図 2)



20 (m は球状炭素分子を形成し得る自然数： M^2 はアルカリ金属原子。)

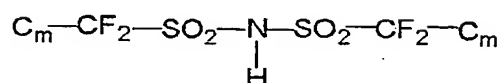
1 4. C_6F_6 及び／又は C_{54} を溶媒として前記 $C_m-(CF_2-SO_2F)_n$ を合成する工程を行う、請求項 1 2 に記載したイオン解離性機能分子の製造方法。

25 1 5. 前記化学式 6 で表される連結構造部を有するイオン解離性機能分子の前記アルカリ金属原子 M^2 の陽イオンを水素イ

オンで置換して、下記の化学式 7 で表されるプロトン解離性機能分子を製造する、請求項 12 に記載したイオン解離性機能分子の製造方法。

化学式 7 :

5 (化学図 3)



(m は球状炭素分子を形成し得る自然数。)

16. イオン解離性の基 (G p 3) と結合しているジフルオ
10 ロメチレン基が、フラーレン分子に結合してなるフラーレン誘導体からなる、イオン伝導体。

17. 前記フラーレン分子が C_f ($f = 36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等) である、請求項 16 に記載したイオン伝導体。

18. 前記フラーレン分子が C_{60} 、又は C_{70} である、請求項 17 に記載したイオン伝導体。

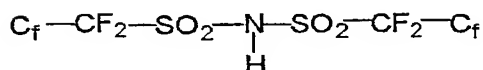
19. 前記イオン解離性の基 (G p 3) の少なくとも 1 つが、
硫酸水素エステル基 $\text{—OSO}_2\text{OH}$ 、スルホン酸基 $\text{—SO}_2\text{OH}$ 、
リン酸二水素エステル基 —OP O (OH)_2 、リン酸一水素エス
20 テル基 —OP O (OH)— 、ホスホノ基 —P O (OH)_2 、カルボ
キシル基 —COOH 、スルホンアミド基 $\text{—SO}_2\text{—NH}_2$ 、ス
ルホンイミド基 $\text{—SO}_2\text{—NH—SO}_2\text{—}$ 、メタンジスルホニル
基 $\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—}$ 、カルボキサミド基 —CO—NH_2 、
及びカルボキシミド基 —CO—NH—CO— からなる群の中
25 から選ばれたプロトン解離性の基である、請求項 16 に記載したイオン伝導体。

20. 前記フラーレン分子が連結基によって連結され、重合体化されている、請求項16に記載したイオン伝導体。

21. 前記連結基がスルホンイミド基を含み、下記の化学式8で表される連結構造部を有する、請求項20に記載したイオン伝導体。

化学式8：

(化学図4)



10 (C_fは、前記フラーレン分子。)

22. 前記重合体が、硫酸水素エステル基 $\text{---OSO}_2\text{OH}$ 、スルホン酸基 $\text{---SO}_2\text{OH}$ 、リン酸二水素エステル基 ---OP(OH)_2 、リン酸一水素エステル基 ---OP(OH)--- 、ホスホノ基 ---P(OH)_2 、カルボキシル基 ---COOH 、スルホンアミド基 $\text{---SO}_2\text{---NH}_2$ 、スルホンイミド基 $\text{---SO}_2\text{---NH---SO}_2\text{---}$ 、メタンジスルホニル基 $\text{---SO}_2\text{---CH}_2\text{---SO}_2\text{---}$ 、カルボキサミド基 ---CO---NH_2 、及びカルボキシミド基 $\text{---CO---NH---CO---}$ からなる群の中から選ばれたプロトン解離性の基を有している、請求項16に記載したイオン伝導体。

20 23. 前記イオン伝導体と高分子バインダーとが混合又は複合体化されて成膜されている、請求項16に記載したイオン伝導体。

24. 第1の電極と第2の電極との間にイオン伝導体が挟持され、前記イオン伝導体が前記第1の電極から前記第2の電極へイオンを伝導するように構成された電気化学装置において、
25 前記イオン伝導体が請求項16～23のいずれか1項に記載

したイオン伝導体からなることを特徴とする、電気化学装置。

25. 前記イオン伝導体が、 $20\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ の厚さを有するフィルム状である、請求項24に記載した電気化学装置。

26. 前記イオン伝導体がプロトン伝導体であり、燃料電池として構成されている、請求項24に記載した電気化学装置。

27. 前記イオン伝導体が、自己加湿性 (self-humidifying) であり得る厚さを有するフィルム状に形成されている、請求項26に記載した電気化学装置。

28. 水素又はメタノールを燃料とする燃料電池として構成されている、請求項26に記載した電気化学装置。

1/3

Fig.1A

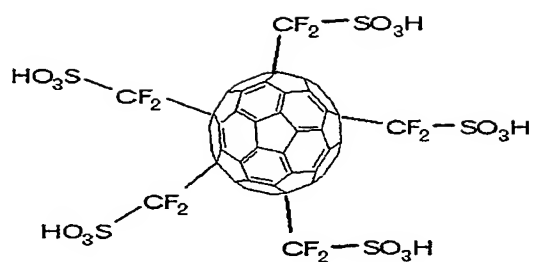
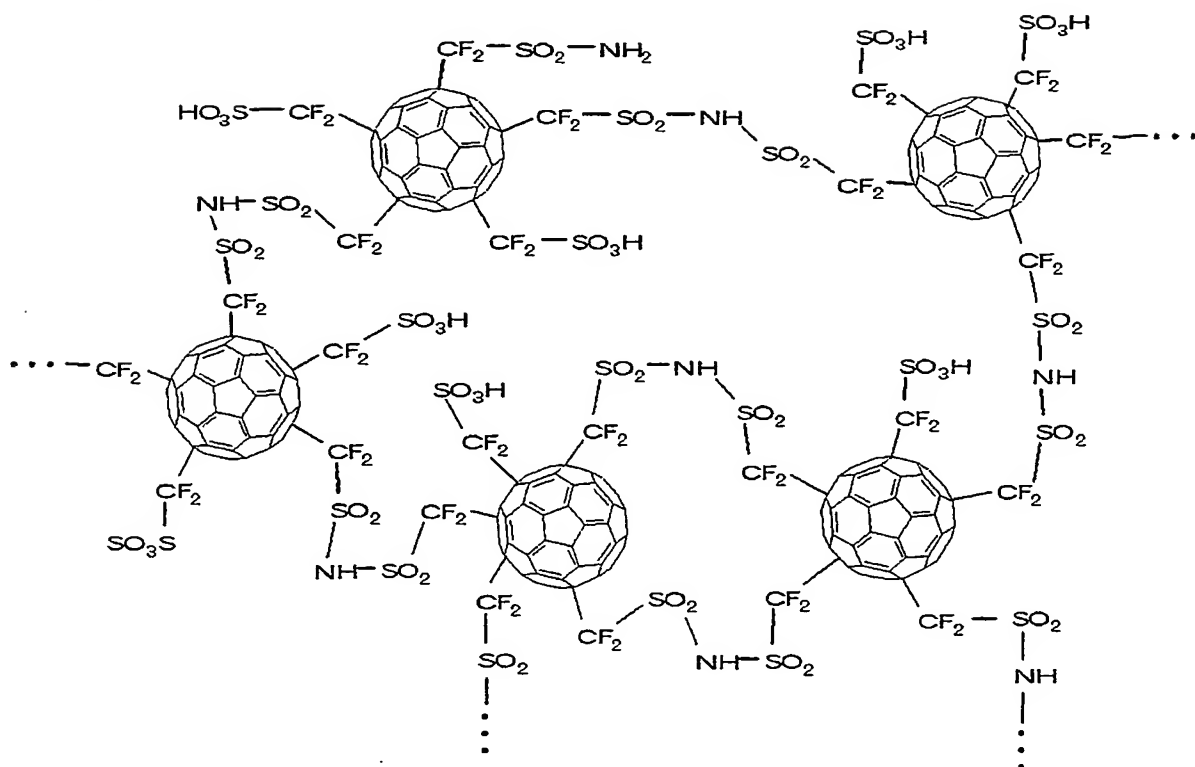


Fig.1B



2/3

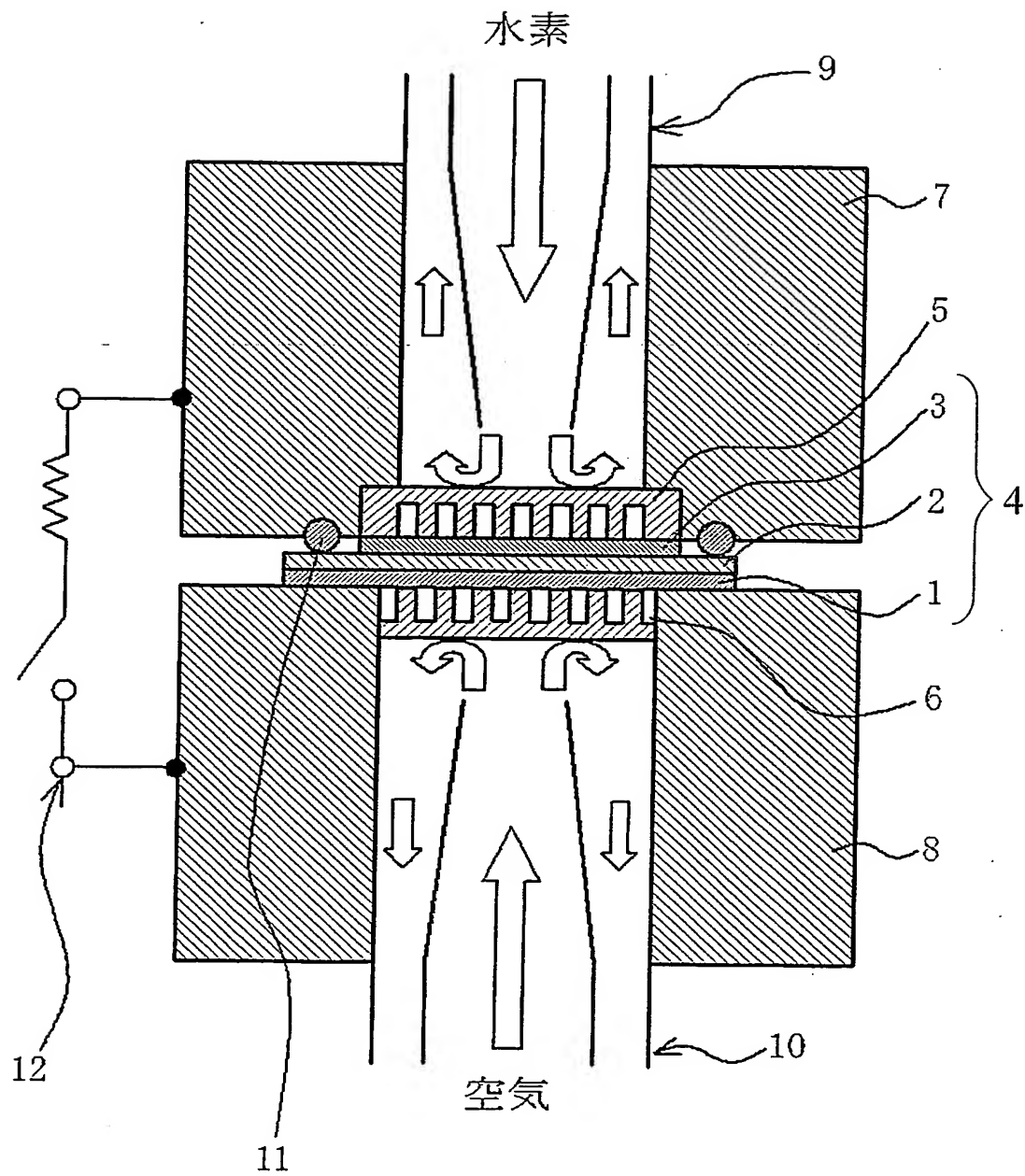


Fig.2

Fig.3A

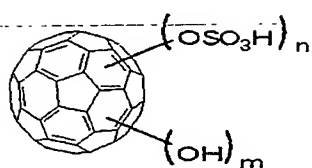


Fig.3B

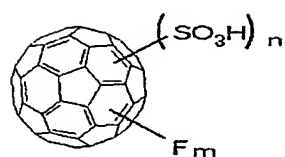


Fig.3C

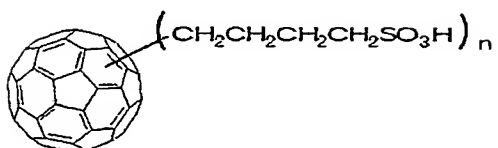
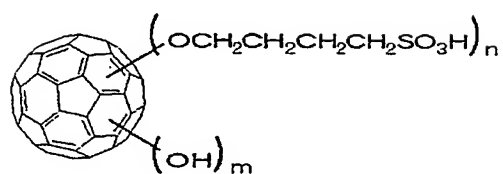


Fig.3D



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C309/23, 303/22, 311/48, 303/36, H01M8/02, H01B1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C309/00, 303/00, 311/00, H01M8/00, H01B1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | -Relevant to claim No. |
|-----------|--|------------------------|
| X | JP 2003-123790 A (Sony Corp.), 25 April, 2003 (25.04.03), Pages 2 to 4 (Family: none) | 1-28 |
| X | JP 2002-193861 A (Sony Corp.), 10 July, 2002 (10.07.02), Pages 5 to 9 & EP 1354864 A1 & US 2004/62971 A1 | 1-28 |
| X | JP 2003-86022 A (Sony Corp.), 20 March, 2003 (20.03.03), Pages 3 to 6 & EP 1411568 A1 & US 2004/115501 A1 | 1-28 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 November, 2004 (05.11.04)Date of mailing of the international search report
22 November, 2004 (22.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011528

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 2003-123793 A (Sony Corp.), 25 April, 2003 (25.04.03), Pages 3 to 6 (Family: none) | 1-28 |
| X | JP 2003-187636 A (Sony Corp.), 04 July, 2003 (04.07.03), Pages 3 to 7 & EP 1435630 A1 & US 2003/72985 A1 | 1-28 |
| P,X | JP 2003-303513 A (Sony Corp.), 24 October, 2003 (24.10.03), Pages 6 to 15 & US 2003/148161 A1 | 1-28 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C309/23, 303/22, 311/48, 303/36, H01M8/02, H01B1/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C309/00, 303/00, 311/00, H01M8/00, H01B1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | JP 2003-123790 A(ソニー株式会社)2003.04.25 第2-4頁 (ファミリーなし) | 1-28 |
| X | JP 2002-193861 A(ソニー株式会社)2002.07.10 第5-9頁 & EP 1354864 A1 & US 2004/62971 A1 | 1-28 |
| X | JP 2003-86022 A(ソニー株式会社)2003.03.20 第3-6頁 & EP 1411568 A1 & US 2004/115501 A1 | 1-28 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.11.2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)